



Semnan University



Research Article

## Coupling reaction of aryl halides with phenylboronic acid using chitosan-copper (II) complex extracted from Persian Gulf shrimp shell

Abdulhamid Dehghani<sup>a</sup>, Milad Ghezsofloo<sup>b</sup>, Soheila Ghasemi<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz 7194684795, I.R. Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 21/Sep/2022

Revised: 23/Jan/2023

Accepted: 13/Feb/2023

#### Keywords:

shrimp waste, deacetylation, chitosan, chitosan-copper (II) complex, carbon-carbon coupling reactions

### ABSTRACT

In this research, using a suitable method and in line with the development of green chemistry, chitosan particles were prepared through the process of deacetylation from Persian Gulf shrimp shell waste, and then a copper-based complex was successfully synthesized on a substrate of chitosan particles, and with Techniques such as Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Energy Diffraction Spectroscopy (EDX), Elemental Mapping, and Visible-Ultraviolet Spectroscopy (UV-Vis) was investigated. A wide variety of biaryl compounds were successfully synthesized through the developed catalytic process. The use of chitosan-copper (II) complex catalyst in the synthesis of biphenyl derivatives showed several advantages, including mild reaction conditions and short synthesis time, significant efficiency, avoiding the production of toxic waste, and easy separation of the catalyst. Furthermore, the chitosan-copper(II) complex was easily recovered by filtration and could be reused for five cycles without losing its structural integrity and catalytic activity.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28493.2103>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant professor of organic chemistry. E-mail address: [ghasemis@shirazu.ac.ir](mailto:ghasemis@shirazu.ac.ir)

**How to cite this article:** Dehghani, A., Ghezsofloo M. & Ghasemi, S. (2024). Coupling reaction of aryl halides with phenylboronic acid using chitosan-copper (II) complex extracted from Persian Gulf shrimp shell. *Applied Chemistry Today*, 19(70), 9-28. (in Persian)

## واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید با استفاده از کمپلکس

## کیتوسان-مس (II) استخراج شده از پوسته میگوی خلیج فارس

عبدالحمید دهقانی<sup>۱</sup>، میلاد قزلسفلو<sup>۲</sup>، سهیلا قاسمی<sup>۳\*</sup><sup>۱</sup>گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان<sup>۲</sup>بخش شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۶/۳۰	
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۰۳	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲۴	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
ضایعات میگو، استیل زدایی، کیتوسان، کمپلکس کیتوسان-مس (II)، واکنش های جفت شدن کربن-کربن.	در این پژوهش با استفاده از روشی مناسب و در راستای توسعه شیمی سبز، ذرات کیتوسان از طریق فرآیند استیل زدایی از ضایعات پوسته میگوی خلیج فارس تهیه شده، و در ادامه کمپلکسی مبتنی بر مس بر روی بستری از ذرات کیتوسان با موفقیت سنتز، و با تکنیک هایی چون اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، نگاشت عنصری (Mapping)، و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. کمپلکس کیتوسان-مس (II) به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن کارآمد در واکنش های تشکیل پیوند کربن-کربن بین آریل هالیدها و ارگانوبورونیک اسیدها استفاده شد. طیف گسترده ای از ترکیبات بی آریل با موفقیت از طریق فرآیند کاتالیزگری توسعه یافته سنتز شدند. استفاده از کاتالیزگر کمپلکس کیتوسان-مس (II)، در سنتز مشتقات بی فنیل چندین مزیت از جمله شرایط واکنش ملایم و زمان سنتز کوتاه، بازده قابل توجه، اجتناب از تولید زباله های سمی، و جداسازی آسان کاتالیزگر را نشان داد. علاوه بر این، کمپلکس کیتوسان-مس (II) به راحتی توسط صاف کردن بازیابی شد و می توان آن را برای پنج چرخه بدون از دست دادن یکپارچگی ساختاری و فعالیت کاتالیزگری مورد استفاده می مجدد قرار داد.
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28493.2103">https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28493.2103</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

سالانه حدود نیمی یا بیشتر (40-70%) از پوست سخت پوستان دریایی، به ویژه آبزیان دریای جنوب ایران، به عنوان زباله دور ریخته می شوند. لازم به ذکر است که از ضایعات آبزیان (میگو، خرچنگ و...) به ویژه پوست میگو به عنوان مواد ارزشمند می توان برای سنتز ترکیباتی مانند کیتین و کیتوسان استفاده کرد. از بین ضایعات ذکر شده، ۲۰ تا ۳۰ درصد اسکلت خارجی این آبزیان به ویژه سخت پوستان کیتین است. کیتین پس از سلولز فراوان ترین پلیمر طبیعی است. سه نوع کیتین در طبیعت یافت می شود. کیتین آلفا در اسکلت خارجی سخت پوستان، کیتین بتا در اسکلت داخلی سرپایان و کیتین گاما در دیواره سلولی برخی از قارچ ها و مخمرها وجود دارد. با حذف گروه های استیل در مولکول کیتین (از طریق تبدیل گروه های استیل آمین به آمین)، می توان مهم ترین مشتق آن یعنی کیتوسان را سنتز کرد. کیتوسان یک آمینو پلی ساکارید است که از سخت پوستان

و حشرات تولید می شود، و ویژگی های شیمیایی آن مجموعه ای از خواص عملکردی منحصر به فرد را برای کیتوسان فراهم می کند. از ویژگی های اصلی کیتوسان درجه استیله شدن و وزن مولکولی آن است که تأثیر تعیین کننده ای بر خواص عملکردی آن از حلالیت و ظرفیت تشکیل مواد گرفته تا تجزیه پذیری زیستی و ویژگی های زیست فعال متنوع کیتوسان دارد [۱-۶]. کیتوسان دارای خواص ضد باکتریایی و ضد قارچی است و به طور گسترده به عنوان یک عامل ضد میکروبی طبیعی بالقوه در صنایع دارویی، آرایشی، کشاورزی و غذایی مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین خواص ضد میکروبی کیتوسان تحت تأثیر وزن مولکولی، درجه استیلاسیون و pH آن قرار دارد [۷-۱۰]. گروه های OH و NH<sub>2</sub> روی اسکلت کیتوسان لیگاند های خوبی برای اتصال با یون های فلزات واسطه برای به دست آوردن کمپلکس کیتوسان-فلز هستند. مکانیسم های جذب مس را می توان به طور کلی به دو گروه طبقه بندی کرد: الف) مدل پل و ب) مدل آویز. در «مدل پل» یون های فلزی با چندین گروه آمین و هیدروکسیل از یک زنجیره یا زنجیره های مختلف از طریق تشکیل کمپلکس بین مولکولی یا درون مولکولی متصل می شوند، در حالی که در «مدل آویز» معمولاً یون فلزی به صورت آویز به یک گروه آمین متصل می شود. گزارش شده است که کیتوسان یک کمپلکس منحصر به فرد با مس تشکیل می دهد که ساختار آن نزدیک به [CuNH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] است. با در نظر گرفتن ساختار، مس می تواند توسط یک مولکول آب یا گروه OH در موقعیت C-3 اشغال شود. مس با سه اتم اکسیژن و یک اتم نیتروژن با هندسه مربع مسطح یا چهار وجهی پیوند برقرار می کند [۱۱-۱۴].

تشکیل پیوند کربن-کربن از طریق واکنش های جفت شدن متقاطع به دلیل دامنه کاربرد گسترده، سازگاری آنها با گروه های عاملی مختلف، و ملایم بودن شرایط مورد نیاز، جایگاه ویژه ای را در سنتز آلی به خود اختصاص داده است. در چند دهه اخیر واکنش های جفت شدن متقابل در سنتز مدرن ترکیبات آلی از جمله ترکیبات طبیعی و دارویی از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده است [۱۵-۱۷]. فرآیندهای تشکیل پیوند کربن-کربن، مانند واکنش های جفت شدن سوزوکی، نقش کلیدی در سنتز بسیاری از محصولات طبیعی و ترکیبات زیست فعال دارند. واکنش جفت شدن آریل هالید با آریل بورونیک اسید به عنوان موفق ترین روش برای تبدیل های همه کاره در سنتز بی آریل از دیدگاه سنتزی و صنعتی شناخته می شود. در چند دهه اخیر، پیشرفت هایی برای توسعه سیستم های کاتالیزگری کارآمدتر برای واکنش جفت شدن سوزوکی صورت گرفته است. متأسفانه اکثر این سیستم های شناخته شده، علاوه بر بازدهی متوسط، دارای معایبی مانند استفاده از دمای بالای واکنش، حلال های آلی مضر، و مقادیر بیش از حد استوکیومتری کاتالیزگر پالادیوم هستند [۱۷-۱۹]. هدف از این مطالعه، سنتز و شناسایی کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس و کارایی آن به عنوان کاتالیزگر موثر در واکنش های تشکیل پیوند C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) از جمله در سنتز بی آریل ها توسط آریل هالیدها با آریل بورونیک اسیدها در واکنش سوزوکی، بدون نیاز به استفاده از مواد سمی بوده است.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد و دستگاه های مورد استفاده

حلال ها و معرف های شیمیایی از شرکت های مرک و سیگما-آلد ریچ خریداری شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار کریستالی ذرات توسط تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس با استفاده از دستگاه طیف سنج پراش پرتو ایکس بروکر AXS D8-advance با تابش  $\text{CuK}\alpha$  درولتاژ ۴۰ کیلو ولت و جریان ۳۰ میلی آمپر ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) ارزیابی شد. موقعیت و شدت پیک بین ۱۰ تا ۸۰ درجه ثبت شده است. میکروگراف ذرات از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه TESCAN-Vega3 ساخت جمهوری چک تهیه شد. تعیین خلوص مواد آلی سنتز شده و پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک بر روی صفحات پلی گرام سیلیکاژل SILG/UV 254 انجام شد. نقاط ذوب بر روی دستگاه بوچی ۵۱۰ با استفاده از لوله مویینه، تعیین و بدون اصلاح ثبت شد. طیف های مغناطیس هسته هیدروژن توسط دستگاه طیف سنج Bruker Avance DPX با قدرت دستگاه ۲۵۰ و ۳۰۰ مگاهرتز با استفاده از حلال دوتره کلروفرم با شاهد داخلی تترا متیل سیلان بررسی شد. طیف FT-IR ترکیبات به صورت فیلم نازک یا قرص پتاسیم برمید با دستگاه اسپکتروفوتومتر Tensor II (ساخت کمپانی Bruker آلمان) تهیه شد.

## ۲-۲- استخراج کیتین و استیل زدایی از ضایعات میگوی خلیج فارس برای تهیه کیتوسان

پنج گرم ضایعات میگو (پوسته میگو) با سدیم هیدروکسید ۴ درصد در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز همزده شد. سپس نمونه به دست آمده با آب مقطر سه بار شسته شد تا pH آن خنثی گردد. در ادامه، نمونه به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد در آن خشک شد. این فرآیند باعث پروتئین زدایی پوسته شد. با اسید کلریدریک ۱ مولار به نسبت ۱:۱۶ به پوسته های پروتئین زدایی شده اضافه گردید و در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت برای حذف مواد معدنی همزده شد تا کیتین تولید شود. محصول به دست آمده با آب شسته شد تا pH آن بصورت خنثی درآید. سپس نمونه در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد در آن به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. این فرآیند با سدیم هیدروکسید ۲٪ و اسید کلریدریک ۱٪ تکرار شد و سپس نمونه با آب مقطر شسته شده و در نهایت در دمای اتاق خشک شد. کیتین به دست آمده همچنان رنگ صورتی ملایم داشت. رنگ زدایی بیشتر با قرار دادن کیتین در پرمنگنات پتاسیم ۱٪ به مدت ۳۰ دقیقه و سپس اسید اگزالیک ۱٪ به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. کیتین رنگ زدایی شده با سدیم هیدروکسید ۵۰ درصد وزنی/حجمی در دمای اتاق به مدت دو شبانه روز همزده شد و در نهایت کیتوسان به دست آمده با آب شسته شد تا pH آن به صورت خنثی در بیاید. سپس نمونه کیتوسان در دمای اتاق خشک شد.

**۲-۳- سنتز کمپلکس کیتوسان-مس (II)**

۱۱۳ میلی گرم نمک استات مس (II) در ۱۰ میلی لیتر بافر فسفات ۰,۱ مولار (pH= 6.5) حل شده و سپس ۵۰۰ میلی گرم کیتوسان به محلول فوق اضافه شده و از طریق دستگاه فراصوت در محلول پخش گردید. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط تحت چرخش قرار گرفت تا مس (II) بر کیتوسان جذب شود. سپس رسوب مربوطه جمع آوری و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد تا کمپلکس کیتوسان مس (II) آماده شود.

**۲-۴- روش کلی برای واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید با استفاده از کمپلکس کیتوسان-مس (II)**

آریل هالید (۱,۰ میلی مول)، و فنیل بورونیک اسید (۱,۱ میلی مول) به یک بالن حاوی کمپلکس کیتوسان-مس (II) (۴,۰ میلی گرم) و پتاسیم کربنات (۱,۵ میلی مول) در حضور آب و اتانول (۱:۱، ۲ میلی لیتر) اضافه شدند. مخلوط در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد تحت چرخش قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله ی کروماتوگرافی لایه نازک بررسی شد (اتیل استات-*n*-هگزان). هم زدن تا زمان مصرف مواد اولیه بر اساس زمان واکنش ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، مخلوط تا دمای اتاق خنک شد و سپس صاف شد و با آب و اتیل استات شسته شد. بخش آلی جدا شد، توسط سدیم سولفات بی آب خشک شد و سپس حلال با استفاده از دستگاه تقطیر در خلا حذف شد و باقیمانده با کروماتوگرافی ستونی بر روی سیلیکاژل (*n*-هگزان-دی کلرومتان نسبت ۱۰:۲ حجمی/حجمی) خالص شد تا محصول مورد نظر به دست آید. محصولات با استفاده از طیف سنج مغناطیس هسته هیدروژن مشخص شدند. اطلاعات مربوط به محصولات تهیه شده در ادامه آورده شده است.

**1,1'-Biphenyl:** White solid; M.P.= 68-70 °C [Lit. 68-69 °C] [۲۰]; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 3044, 2971, 2835, 1889, 1611, 1483, 1251, 1193, 1114, 1029, 834, 754, 684; <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 7.63 – 7.58 (m, 4H, Ar), 7.49 – 7.41 (m, 4H, Ar), 7.39 – 7.32 (m, 2H, Ar).

**3-Nitro-1,1'-biphenyl:** Yellow solid; M.P.= 58-59 °C [Lit. 58-6 °C] [۲۱]; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 3081, 2923, 1626, 1568, 1352, 1065, 852, 749; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO):  $\delta$ (ppm) = 8.42 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, Ar), 8.24-8.13 (m, 2H, Ar), 7.79-7.74 (m, 3H, Ar), 7.57 – 7.44 (m, 3H, Ar).

**4-Bromo-1,1'-biphenyl:** White solid; M.P.= 87-90 °C [Lit. 88-90°C] [۲۲]; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 3051, 1949, 1907, 1753, 1658, 1471, 1389, 1069, 996, 823, 751, 684; <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 7.59 – 7.54 (m, 4H, Ar), 7.48 – 7.34 (m, 5H, Ar).

**4-Methyl-1,1'-biphenyl:** White to yellow solid; M.P.= 44-47 °C [Lit. 45-47 °C] [۲۳]; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 3029, 2941, 1594, 1483, 1431, 1406, 1169, 1117, 1032, 911, 823, 753, 691; <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ (ppm) = 7.50 – 7.43 (m, 3H, Ar), 7.41 – 7.29 (m, 4H, Ar), 7.28 – 7.17 (m, 2H, Ar), 2.28 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**2-Methyl-1,1'-biphenyl:** Colorless liquid; FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>):  $\bar{\nu}$  = 3674, 3523, 3441, 2922, 2855, 1733, 1452, 1262, 1095, 803; <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.34 – 7.21 (m, 5H, Ar), 7.17-7.13 (m, 4H, Ar), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**4-Methoxy-1,1'-biphenyl:** White solid; M.P.= 87-89 °C [Lit. 88-89 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3041, 2958, 2833, 18979, 1601, 1483, 1244, 1196, 1121, 1034, 832, 754, 683;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.63 – 7.56 (m, 4H, Ar), 7.50 – 7.44 (m, 2H, Ar), 7.40 – 7.32 (m, 1H, Ar), 7.06 – 7.00 (m, 2H, Ar), 3.88 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

**1,1'-Biphenyl-4-carbonitril:** White solid; M.P.= 85-88 °C [Lit. 85-87 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 842, 761, 723, 695;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.76 – 7.66 (m, 4H), 7.62 – 7.57 (m, 2H), 7.53 – 7.39 (m, 3H).

**4-Acetylbiphenyl:** White solid; M.P.= 119-121 °C [Lit. 120- 122 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3053, 3029, 2991, 2913, 1681, 1613, 1421, 1401, 1352, 1261, 1125, 1074, 961, 833, 764, 721, 694;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.07 – 8.02 (m, 2H, Ar), 7.72 – 7.62 (m, 4H, Ar), 7.52 – 7.38 (m, 3H, Ar), 2.65 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**4-ethyl-1,1'-biphenyl:** White solid; M.P.= 33-35 °C [Lit. 34 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3033, 2961, 2931, 1484, 1451, 1407, 833, 751, 692;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.69 – 7.60 (m, 4H, Ar), 7.54 – 7.49 (m, 2H, Ar), 7.45 – 7.36 (m, 3H, Ar), 2.79 (q,  $J$  = 7.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.37 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**4-Phenylbiphenyl:** White solid; M.P.= 214-15 °C [Lit. 211-213 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3038, 2975, 2833, 1891, 1617, 1488, 1255, 1198, 1117, 1032, 831, 753, 679;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.70 – 7.62 (m, 8H, Ar), 7.50-7.43 (m, 4H, Ar), 7.39 – 7.31 (m, 2H, Ar).

**4-ethyl-4'-methoxy-1,1'-biphenyl:** White solid; M.P.= 73-74 °C [Lit. 73-75 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3109, 2968, 2921, 2841, 1895, 1611, 1492, 1453, 1252, 1179, 1133, 1032, 816, 653;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.54 – 7.45 (m, 4H, Ar), 7.27-7.24 (m, 2H, Ar), 7.00-6.94 (m, 2H, Ar), 3.85 (s, 3H,  $\text{OMe}$ ), 2.72 – 2.64 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 – 1.23 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**4-ethyl-4'-nitro-1,1'-biphenyl:** White solid; M.P.= 82-84 °C [Lit. 82-83 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (thin film,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3081, 2983, 2852, 1575, 1513, 1442, 1341, 1315, 1109, 854, 834, 751;  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 8.31-8.26 (m, 2H, Ar), 7.75-7.54 (m, 4H, Ar), 7.35-7.31 (m, 2H, Ar), 2.77 – 2.68 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32-1.25 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**[1,1'-biphenyl]-4-amine:** Pale yellow solid; M.P.= 52-54 °C [Lit. 53-55 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3421, 3209, 2924, 1623, 1481, 1261, 831;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.55 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, Ar), 7.41 – 7.36 (m, 4H, Ar), 7.22 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 1H, Ar), 6.67 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H, Ar), 5.25 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

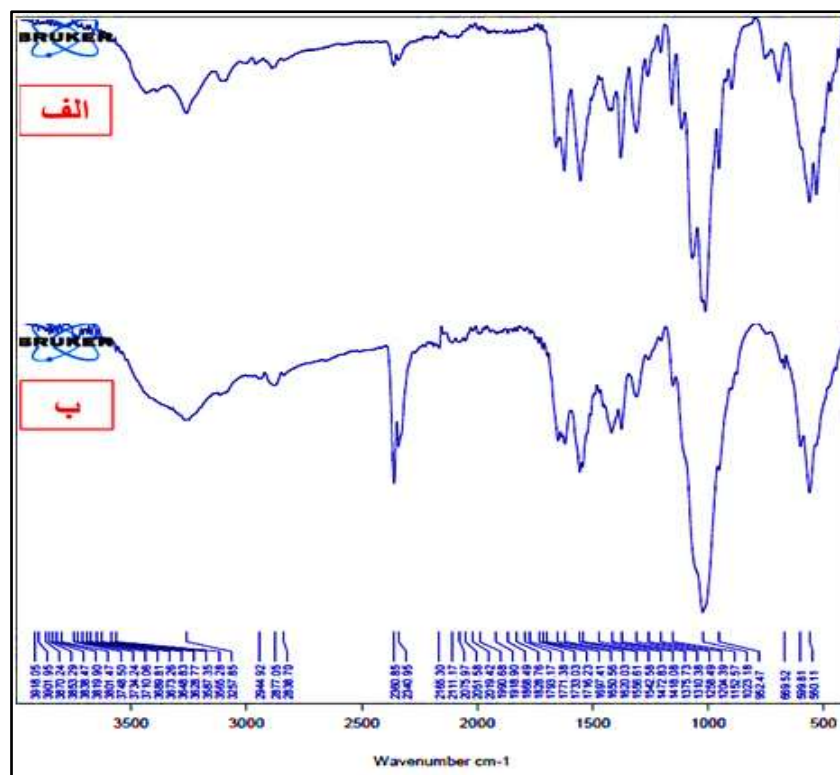
**[1,1'-Biphenyl]-2-amine:** Pale yellow solid; M.P.= 53-55 °C [Lit. 49 °C] [ $\nu$ ]; FT-IR (neat,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu}$  = 3474, 3378, 3020, 1609, 1478, 1433, 1286, 1286, 1147, 1061, 1002, 920, 753;  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}$ ):  $\delta(\text{ppm})$  = 7.47 – 7.35 (m, 5H, Ar), 7.10 – 7.01 (m, 2H, Ar), 6.82 – 6.65 (m, 2H, Ar), 4.79 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- شناسایی کمپلکس کیتوسان-مس (II)

کاتالیزگر کمپلکس کیتوسان-مس (II) طبق روش شرح داده شده در قسمت تجربی تهیه شد و به منظور بررسی و اثبات ساختار توسط اسپکترومتری مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)، و طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا طیف

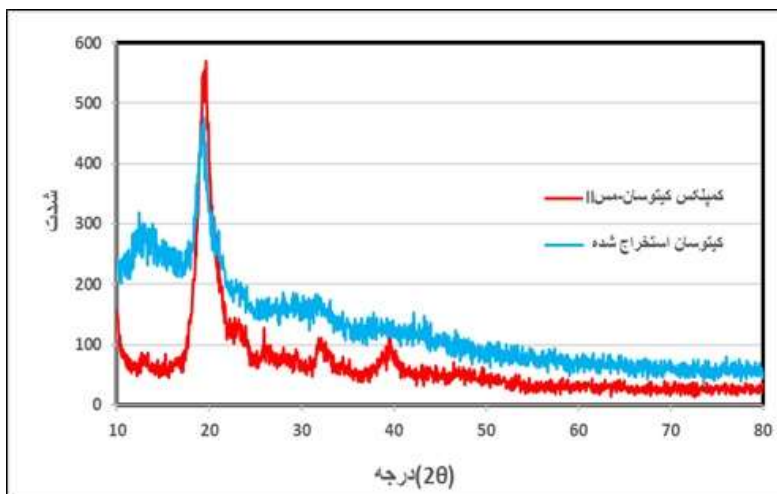
مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) کیتوسان استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس و کمپلکس کیتوسان-مس (II) مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۱). کیتوسان سنتز شده (شکل ۱. الف) یک پیک پهن در محدوده  $3432\text{ cm}^{-1}$  نشان می دهد که به فرکانسهای ارتعاشی کششی N-H و پیوند هیدروژنی O-H اختصاص دارد. علاوه بر این، در ناحیه کششی C-H طیف FT-IR، جذب در  $2888\text{ cm}^{-1}$  و  $2959\text{ cm}^{-1}$ ، به ترتیب به حالت‌های متقارن و نامتقارن ارتعاشات گروه متیلن ( $\text{CH}_2$ ) اختصاص داده می‌شود. علاوه بر این، نوار مشخصه ناشی از ارتعاشات خمشی قیچی مانند متیلن ( $\text{CH}_2$ ) در  $1414\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. کشش  $\text{C}=\text{O}$  نوار امید در  $1656\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. قله در  $1551\text{ cm}^{-1}$  و در  $1620\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات خمشی N-H امید ثانویه اختصاص داده می‌شود. نواری که در  $1065\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود مربوط به کشش پیوند C-O متعلق به کربن ۳ (OH ثانویه) است. نوار در  $1008\text{ cm}^{-1}$  توسط کشش C-O کیتوسان (OH اولیه) ایجاد می‌شود. نواری که در  $1165\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود به ارتعاشات کششی نامتقارن C-O-C کربن ۶ اختصاص دارد. ارتعاشات خمشی N-H در  $1551\text{ cm}^{-1}$  در طیف ریز قرمز کمپلکس در محدوده  $5\text{ cm}^{-1}$  جا به جا شده است که نشان دهنده دخالت گروه‌های آمینه در تشکیل کمپلکس است. در ادامه طیف کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱. ب). پیک موجود در  $560\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاشات کششی پیوند Cu-O نسبت داده می‌شود. عدم وجود ارتعاش کششی نامتقارن C-O-C که نشان دهنده پلیمریزاسیون کیتوسان است نتیجه کوئوردینه شدن کیتوسان با یون‌های مس است. در ناحیه  $300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ، کیتوسان نواری را نشان می‌دهد که مربوط به کشش گروه‌های هیدروکسیل است. که این نوار به دلیل پیوندهای هیدروژنی به صورت پهن دیده می‌شود. باید به این نکته توجه کرد نوار OH با نوار کششی NH همپوشانی دارد. هنگامی که کیتوسان با یون‌های فلزی برهمکنش می‌کند، نوار باز می‌شود، در نتیجه نوارهای کششی O-H و N-H به صورت دو نوار مجاور دیده می‌شوند که پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی تحت تأثیر تشکیل کوئوردیناسیون را آشکار می‌کنند. جابجایی و کاهش شدت نوار جذبی در  $2959\text{ cm}^{-1}$  به دلیل تغییر محیط گروه‌های آمینه پروتونه ایجاد می‌شود. و در نهایت تغییر مشخص در شکل و شدت نوارهای کششی متیلن ( $\text{CH}_2$ ) نشان‌دهنده آرایش متفاوت گروه‌های هیدروکسیل اولیه و تغییر در محیط  $\text{CH}_2\text{OH}$  است [۲۷ و ۲۸].



شکل ۱. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (الف) کیتوسان و (ب) کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس

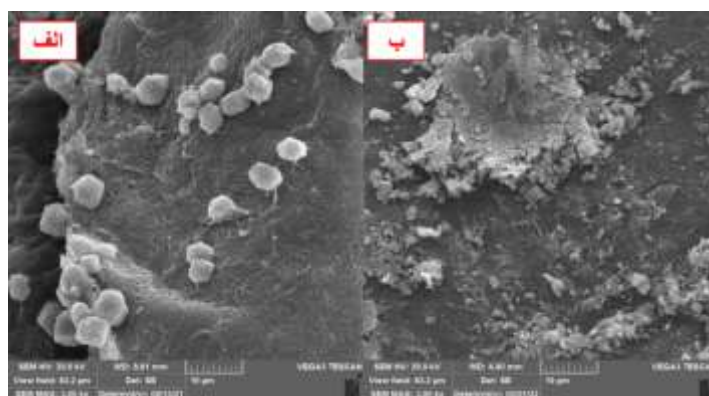
در ادامه، ساختار کریستالی ذرات کیتوسان و کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD) تعیین شد (شکل ۲). الگوها نشان دهنده یک ساختار متبلور در  $2\theta=20$  درجه است که شدیدترین ارتفاع قله برای نمونه کیتوسان است (شکل ۲). کمپلکس کیتوسان-مس (II) نوارهای پراش پرتو ایکس متعددی و واضح تری را نسبت به کیتوسان خام نشان می دهد که تشکیل فاز کریستالی جدید را آشکار می کند [۲۷-۲۹]. نتیجه به دست آمده مطابق با الگوهای پراش پرتو ایکس برای کمپلکس کیتوسان-مس (II) است، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، وجود پیک در  $19.55^\circ$  به دلیل وجود کیتوسان در کمپلکس است و همچنین پیک های  $32.1^\circ$ ،  $35.2^\circ$ ،  $39.5^\circ$ ،  $49.7^\circ$ ،  $53.2^\circ$ ،  $61.5^\circ$  و  $69.3^\circ$  درجه به ترتیب، طابق با صفحات کریستالی  $(110)$ ،  $(002)$ ،  $(111)$ ،  $(202)$ ،  $(020)$ ،  $(113)$ ، و  $(220)$  است که نمایانگر مکعب (fcc) مرکز روی کریستال مس هستند. هیچ پیک ناخالصی دیگر  $\text{CuO}$  یا  $\text{Cu}_2\text{O}$  در هیچ یک از طیف ها مشاهده نشد که نشان می دهد ذرات سنتز شده خلوص بالایی دارند [۳۰ و ۳۱].



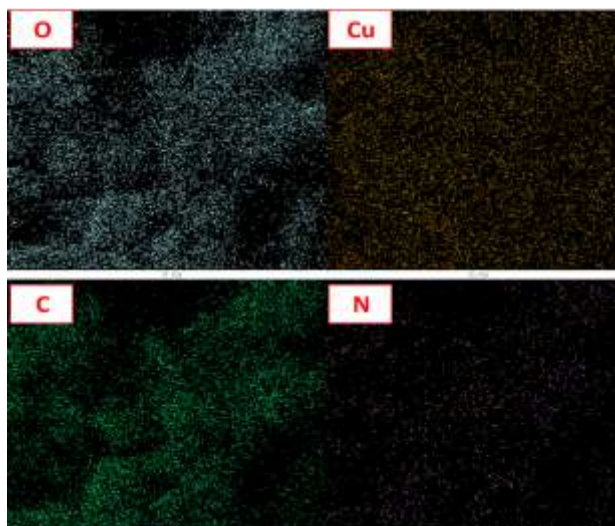


شکل ۲. طیف پراش پرتو ایکس (XRD) کیتوسان و کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس

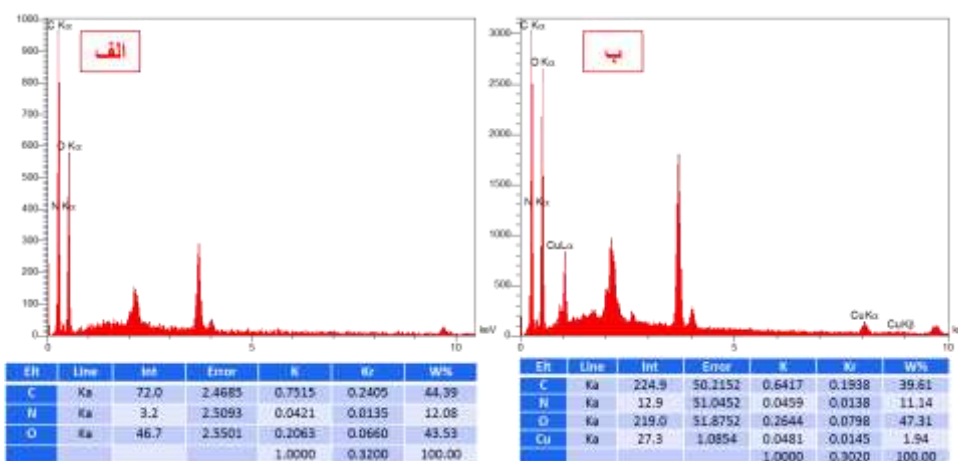
میکروگراف های الکترونی روبشی کیتوسان (الف)، و کمپلکس کیتوسان-مس (II) (ب)، (شکل ۳) نشان داد که هر دو ساختار سطحی ناهموار دارد و همچنین لایه های غلاف مانند برجسته ای را نشان می دهند. نگاشت عنصری از اندازه گیری های SEM تأیید می کند که اتم های Cu، O، C و N به طور همگن در ساختار ترکیب پراکنده هستند (شکل ۴). همچنین از آنالیز EDX برای تشخیص وجود مس استفاده شد (شکل ۵) که داده های به دست آمده از تجزیه و تحلیل پراش انرژی پرتو ایکس، وجود و درصد مس را علاوه بر عناصر اکسیژن، کربن و نیتروژن در حدود ۱،۹۴ درصد نشان داد. در نهایت طیف UV-Vis کیتوسان و کمپلکس کیتوسان-مس (II) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). طیف UV-Vis کمپلکس کیتوسان-مس (II) دارای جذب ۲۱۹ نانومتر است که می تواند به برانگیختگی لیگاند آلی (کیتوسان)، ناشی از حضور یون های مس نسبت داده شود. اینها انتقالات معمولی  $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$  هستند که در طیف UV-vis کیتوسان در ۲۰۵ نانومتر وجود دارند. همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، باند پهن در طول موج بالا به انتقالات الکترونی یا فلزی d به d مس نسبت داده می شود [۲۷].



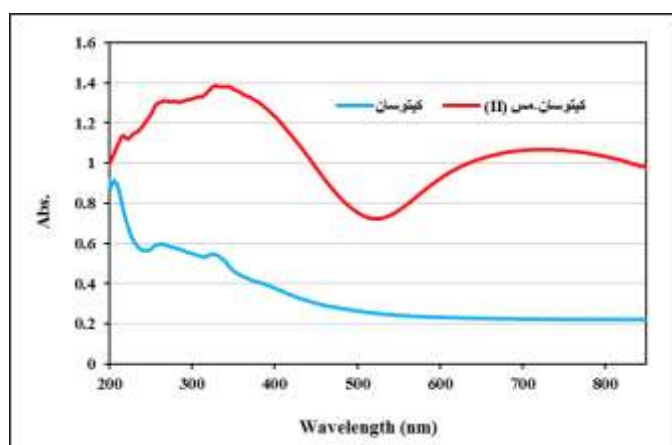
شکل ۳. میکروگراف های الکترونی روبشی (الف) کیتوسان (ب) کمپلکس کیتوسان-مس (II)



شکل ۴. نگاشت عناصر کمپلکس کیتوسان-مس (II)



شکل ۵. آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) از (الف) کیتوسان و (ب) کمپلکس کیتوسان-مس (II)



شکل ۶. آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) کیتوسان و کمپلکس کیتوسان-مس (II) استخراج شده از ضایعات میگوی خلیج فارس

## ۲-۳- سنتز مشتقات بی آریل از طریق واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید در حضور کمپلکس

## کیتوسان-مس (II)

کاربرد کمپلکس کیتوسان-مس (II) در واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. واکنش بین یدوبنزن و فنیل بورونیک اسید به عنوان یک مدل به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید با استفاده از کمپلکس کیتوسان-مس (II) انتخاب شد و شرایط مختلف از جمله محیط واکنش، باز، مقدار کاتالیزگر، و دما مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۱ فهرست شده است. برای انتخاب محیط واکنش، حلال های مختلف مانند: آب، اتانول، دی متیل سولفوکساید، مخلوط آب و اتانول (۱:۱)، و مخلوط آب و دی متیل فرمامید (۱:۱) مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱، ردیف های ۱-۵) و از نظر اصول شیمی سبز و عملکرد، آب و اتانول (۱:۱) به عنوان حلال مناسب ترجیح داده شد (جدول ۱، ردیف ۳). در ادامه بازهای مختلف بررسی شدند که پتاسیم کربنات بهترین پیشرفت را از خود نشان داد جدول ۱، ردیف ۳ و ردیف های ۸-۶). همچنین نتایج نشان داد بدون کاتالیزگر واکنش بعد از ۲ ساعت هیچ پیشرفتی نداشته است (جدول ۱، ردیف ۹). در ادامه، اثر مقدار کاتالیزگر را بر میزان پیشرفت این واکنش بررسی کردیم (جدول ۱، ردیف های ۳، ۱۲-۱۰) و نتایج نشان داد که مقدار کاتالیزگر نقش مهمی را در این واکنش ایفا می کند. همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است بهترین نتایج با به کار گیری ۴,۰ میلی گرم از کاتالیزگر به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۱۱). به منظور بررسی اثر دما در واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید، واکنش مدل در دماهای مختلف برای یافتن بهترین عملکرد بررسی شد. همانطور که در جدول ۱ (ردیف های ۱۴-۱۳) نشان داده شده است، داده های بهتری در دماهای بالاتر و پایین تر از ۵۰ درجه سانتیگراد به دست نیامد. بنابراین مخلوط آب و اتانول (۱:۱)، پتاسیم کربنات، و دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به عنوان شرایط بهینه برای ادامه واکنش تعریف شد.

جدول ۱. بهینه سازی شرایط واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید با کمپلکس کیتوسان-مس (II)

Complex chitosan-Cu (II)  
Solvent, Base

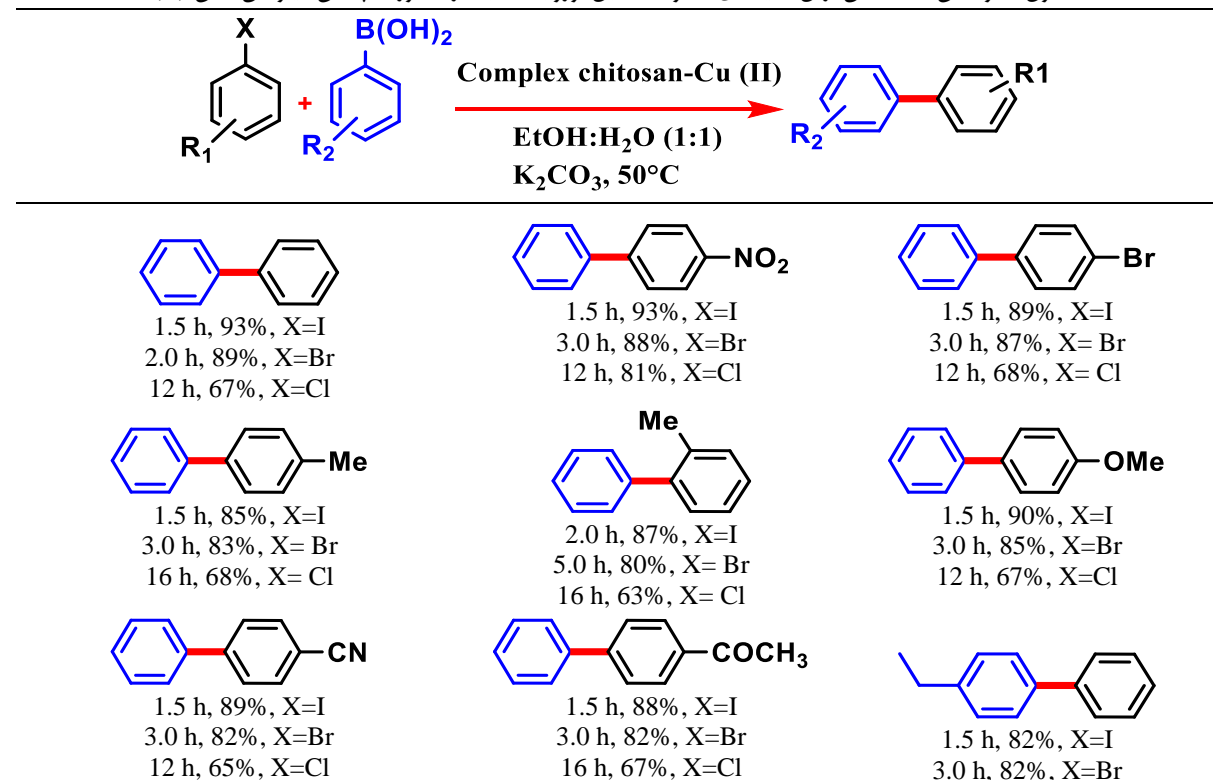
ردیف	حلال	باز	دما (درجه ی سانتی گراد)	کاتالیزگر (گرم)	زمان (ساعت)	درصد تبدیل
۱	آب	پتاسیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۲	۶۹
۳	اتانول	پتاسیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۱,۵	۸۴
۳	آب و اتانول	پتاسیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۱,۵	۹۱
۴	دی متیل سولفوکساید (۱:۱)	پتاسیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۱,۵	۸۴
۵	آب و دی متیل فرمامید (۱:۱)	پتاسیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۱,۵	۸۲
۶	آب و اتانول	سدیم کربنات	۵۰	۰/۰۰۳	۲	۷۶

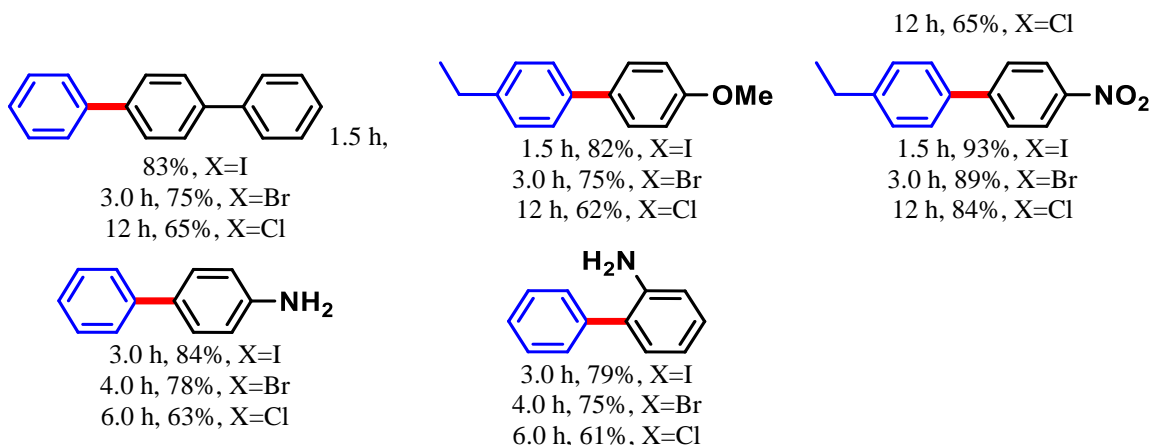
۸۱	۲	۰/۰۰۳	۵۰	سدیم استات	آب و اتانول	۷
۸۳	۲	۰/۰۰۳	۵۰	تری اتیل آمین	آب و اتانول	۸
-----	۲	۰/۰۰۳	۵۰	-----	آب و اتانول	۹
۷۸	۱,۵	۰/۰۰۲	۵۰	پتاسیم کربنات	آب و اتانول	۱۰
۹۳	۱,۵	۰/۰۰۴	۵۰	پتاسیم کربنات	آب و اتانول	۱۱
۹۳	۱,۵	۰/۰۰۵	۵۰	پتاسیم کربنات	آب و اتانول	۱۲
۷۸	۱,۵	۰/۰۰۴	۴۰	پتاسیم کربنات	آب و اتانول	۱۳
۹۱	۱,۵	۰/۰۰۴	۶۰	پتاسیم کربنات	آب و اتانول	۱۴

شرایط واکنش: یدوبنزن (۱,۰ میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۱,۱ میلی مول)، باز (۱,۵ میلی مول)، کمپلکس کیتوسان-مس (II)، حلال (۲ میلی لیتر).

در ادامه، شرایط بهینه ی واکنش برای تهیه ی گستره ی وسیعی از بی فنیل ها با استفاده از آریل هالیدهای متفاوت و فنیل بورونیک اسید به عنوان اورگانوبوران در واکنش جفت شدن آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید با استفاده از کمپلکس کیتوسان-مس (II) مورد استفاده قرار گرفتند که نتایج مربوط در جدول ۲ فهرست شده است. در اینجا مشاهد شد که تمامی محصولات با بازده خوب و در زمان مناسب به صورت خالص سنتز شدند. بررسی آریل هالیدها از لحاظ الکترونی و فضایی در این واکنش نشان می دهد که آریل هالیدهای دارای استخلاف ید دارای بازده بهتری نسبت به برم و همچنین استخلاف برم دارای بازده بهتری نسبت استخلاف کلر است. همچنین، آریل هالیدهای دارای استخلاف الکترون کشنده بازده بهتری را نسبت گروه های الکترون دهنده از خود نشان می دهند.

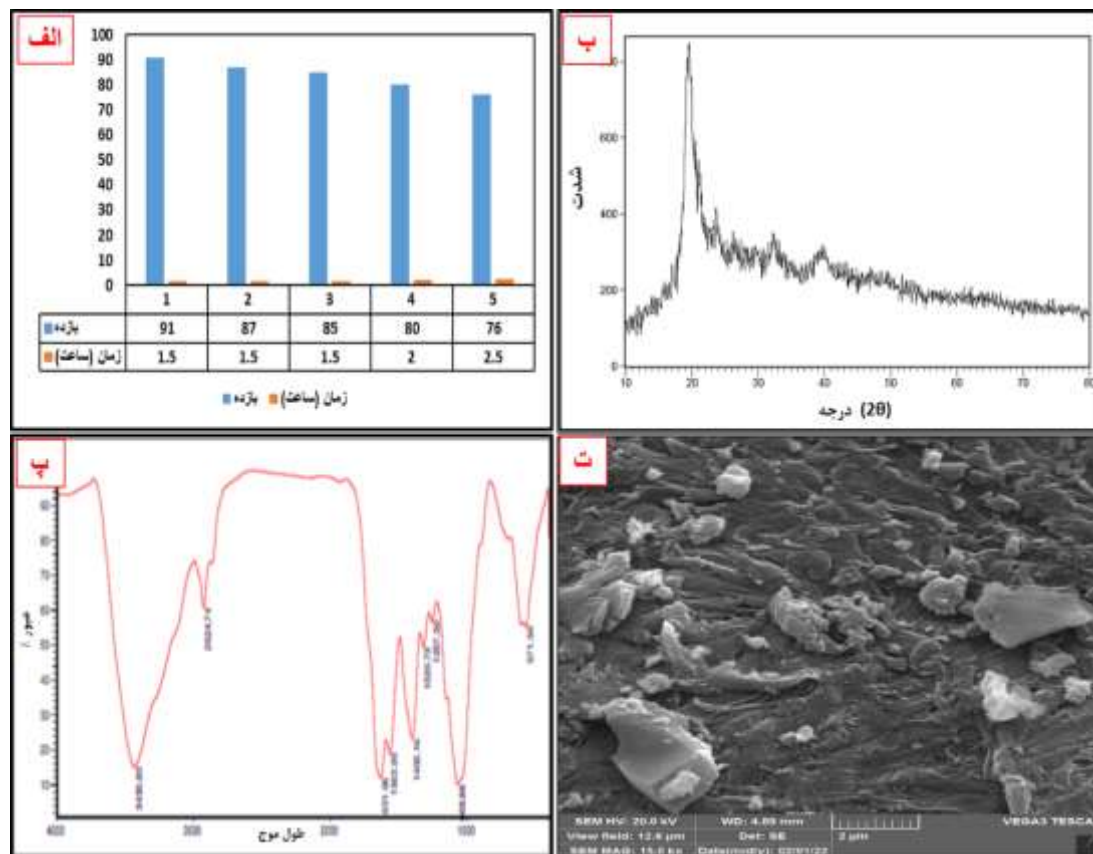
جدول ۲. واکنش جفت شدن آریل هالیدهای متفاوت با فنیل بورونیک اسید در حضور کمپلکس کیتوسان-مس (II)





شرایط واکنش: آریل هالید (۱,۰ میلی مول)، فنیل بورونیک اسید (۱,۱ میلی مول)، پتاسیم کربنات (۱,۵ میلی مول)، کمپلکس کیتوسان-مس (II) (۴,۰ میلی گرم)، آب و اتانول (۱:۱، ۲ میلی لیتر) و دما ۵۰ درجه سانتی گراد.

با توجه به نیازهای اقتصادی و اکولوژیکی، ارزیابی قابلیت بازیافت کمپلکس کیتوسان-مس (II) در واکنش جفت شدن یدوبنزن با فنیل بورونیک اسید تحت شرایط بهینه انجام شد. پس از اتمام هر چرخه، کاتالیزگر با صاف کردن جدا شد و سپس به ترتیب با اتانول و آب دیونیزه شسته شد. سپس، کاتالیزگر برای چرخه بعدی در همان واکنش مورد استفاده مجدد قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود، کاتالیزگر حتی پس از پنج سیکل هنوز ۷۶ درصد از بی آریل مربوطه را در زمان ۲,۵ ساعت تولید می کند. همچنین به منظور اطمینان از عدم تخریب ساختار کاتالیزگر، آنالیز ریز قرمز، پراش پرتو ایکس، و میکروگراف الکترونی روبشی از کاتالیزگر، بعد از بازیابی به دست آمد. با توجه به گراف پرتو ایکس که در شکل ۷ (ب) نشان داده شده است، عدم ساختار تخریب به وضوح مشخص است. در بررسی طیف ریز قرمز کاتالیزگر بازیابی شده که در شکل ۷ (پ) نشان داده شده است، وجود نوارهای جذبی تایید کننده حفظ اتصال گروه های مد نظر در سطح کاتالیزگر بازیابی شده است. در ادامه، برای نشان دادن منحصر به فرد بودن، مزایا و تازگی کار، مروری بر واکنش جفت شدن کربن-کربن کاتالیز شده مبتنی بر کیتوسان گزارش شده، در جدول ۳ ارائه شده است. همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است، هیچ مطالعه ای در مورد واکنش سوزوکی با استفاده از کیتوسان-مس (II) گزارش نشده است، بنابراین، برای اولین بار، ما توانستیم مشتقات بی آریل را با استفاده از کیتوسان-مس (II) سنتز کنیم. خوشبختانه روشی که در کار کنونی ما استفاده می شود نسبت به سایر کارها مزایایی مانند سادگی، شرایط ملایم و بدون استفاده از لیگاندها و عوامل کاهنده را دارد، که این روش را به یک پروتکل سبز و دوستدار محیط زیست تبدیل می کند.



شکل ۷. الف) قابلیت بازیافت کمپلکس کیتوسان-مس (II) در واکنش جفت شدن یدوبنزن با فنیل بورونیک اسید تحت شرایط بهینه واکنش، (ب) گراف پرتو ایکس، (پ) طیف ریز قرمز، (ت) میکروگراف الکترونی روبشی از کاتالیزگر پس از پنج چرخه بازیابی

جدول ۳. کارایی کمپلکس کیتوسان-مس (II) با برخی از کاتالیزگرهای دیگر مورد استفاده برای سنتز دو نوع از مشتقات بی آریل

منبع	درصد تبدیل	زمان	شرایط	کاتالیزگر	ردیف
[۳۲]	۹۹	۱۴ ساعت	پتاسیم کربنات/ آب / ۸۰ درجه سانتی گراد	Palladium nanoparticles embedded on thiourea modified chitosan	۱
[۳۳]	۳۴	۶ ساعت	پتاسیم کربنات/ زایلین / ۱۳۰ درجه سانتی گراد	Pd nanosized particles supported on chitosan and 6-deoxy-6-amino chitosan	۲
[۳۴]	۹۸	۲.۵ ساعت	پتاسیم کربنات/ تولوئن / ۹۰ درجه سانتی گراد	Triazole-modified chitosan @ nickel nanoparticles	۳
[۳۵]	۹۸	۱۵ دقیقه	پتاسیم کربنات/ آب: اتانول / ۴۰ درجه سانتی گراد	chitosan-biguanidine/Pd	۴
[۳۶]	۹۸	۱۵ دقیقه	پتاسیم کربنات/ آب: اتانول / ۴۰ درجه سانتی گراد	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> @CS/Pd	۵
[۳۷]	۹۳	۳ ساعت	پتاسیم کربنات/ اتانول: آب	Pd NPs@CS/δ-FeOOH microspheres	۶
[۳۸]	۹۲	۳ ساعت	پتاسیم کربنات/ آب: اتانول	Pd(0/II)/CS-biguan@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> nanocatalyst	۷

[۳۹]	۹۹	۳۰ دقیقه	پتاسیم کربنات / آب: اتانول	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CS-Me@Pd	۸
[۴۰]	۷۰	۱۵ دقیقه	تری پتاسیم فسفات، آب / تحت تابش امواج ماکروویو	Chitosan-supported palladium(0)	۹
[۴۱]	۹۷	۲۰ دقیقه	پتاسیم کربنات / پلی اتیلن گلیکول	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CS-Schiff base Pd catalyst biopolymer	۱۰
[۴۲]	۹۷	۴ دقیقه	پتاسیم کربنات / ۵۰ درجه سانتی گراد / تحت تابش امواج ماکروویو	(chitosan)-based pincer-type Pd(II) catalyst palladium nanocatalyst	۱۱
[۴۳]	۹۸	۵ دقیقه	پتاسیم کربنات / ۵۰ درجه سانتی گراد / تحت تابش امواج مایکروویو	stabilized with sustainable chitosan/cellulose composite	۱۲
[۴۴]	۹۹	۶ دقیقه	پتاسیم کربنات / ۵۰ درجه سانتی گراد / تحت تابش امواج ماکروویو	Pd@chitosan/starch nanocomposite	۱۳

ردیف ۱-۵: واکنش یدوبنزن و فنیل بورونیک اسید، ردیف ۶ تا ۱۳: واکنش ۴-یدو انیسول و فنیل بورونیک اسید

#### ۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، کمپلکس کیتوسان-مس (II) به عنوان یک کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. ساختار کاتالیزگر تهیه شده با تکنیک های XRD، FT-IR، SEM، EDX و طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت و سپس با موفقیت برای سنتز ترکیبات بی آریل از طریق واکنش جفت شدن متقابل آریل هالیدها با فنیل بورونیک اسید استفاده شد. طیف گسترده ای از ترکیبات بی آریل با موفقیت از طریق فرآیند کاتالیزگری توسعه یافته در حلال آب و اتانول سنتز شدند و همه ترکیبات بی آریل مورد نظر پس از یک زمان واکنش نسبتاً کوتاه با بازدهی خوب تا عالی به دست آمدند. علاوه بر این، بررسی باز یافت این کاتالیزگر در واکنش سوزوکی نشان داد که کمپلکس کیتوسان-مس (II) را می توان به سادگی از مخلوط واکنش جدا نمود و پنج بار با کارایی کاتالیزگری تقریباً ثابت مورد استفاده مجدد قرار داد.

#### ۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از دانشگاه کاشان و دانشگاه شیراز برای حمایت از این پژوهش قدردانی می کنند.

#### ۶- مراجع

- [1] Azmana, M., Mahmood, S., Hilles, A. R., Rahman, A., Arifin, M. A. B., & Ahmed, S. (2021). A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising material for combatting global issues and its applications. *International journal of biological macromolecules*, 185, 832-848.
- [2] Divya, K., & Jisha, M. S. (2018). Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environmental chemistry letters*, 16, 101-112.

- [3] Keshipour, S., Ahmadi, F., Seyyedi, B., & Habibi, E. (2018). Chitosan modified with cobalt (II) as a green catalyst for the oxidation of styrene to styrene oxide. *Applied Chemistry*, 13(48), 67-74.
- [4] Ghafuri, H., Hanifehnejad, P., & Felfelian, Z. (2023). Synthesis and characterization of porphyrin-modified chitosan biopolymer and its application in the degradation of methylene blue under visible light. *Applied Chemistry*.
- [5] de Alvarenga, E. S. (2011). Characterization and properties of chitosan. *Biotechnology of biopolymers*, 91, 48-53.
- [6] Wang, W., Xue, C., & Mao, X. (2020). Chitosan: Structural modification, biological activity and application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4532-4546.
- [7] Aranaz, I., Alcántara, A. R., Civera, M. C., Arias, C., Elorza, B., Heras Caballero, A., & Acosta, N. (2021). Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers*, 13(19), 3256.
- [8] Wang, W., Meng, Q., Li, Q., Liu, J., Zhou, M., Jin, Z., & Zhao, K. (2020). Chitosan derivatives and their application in biomedicine. *International journal of molecular sciences*, 21(2), 487.
- [9] Ali, A., & Ahmed, S. (2018). A review on chitosan and its nanocomposites in drug delivery. *International journal of biological macromolecules*, 109, 273-286.
- [10] Bansal, V., Sharma, P. K., Sharma, N., Pal, O. P., & Malviya, R. (2011). Applications of chitosan and chitosan derivatives in drug delivery. *Advances in Biological Research*, 5(1), 28-37.
- [11] Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and purification technology*, 38(1), 43-74.
- [12] Lima, I. S., & Airoidi, C. (2003). Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative—a factorial design evaluation of the chemisorption process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229(1-3), 129-136.
- [13] Faúndez, G., Troncoso, M., Navarrete, P., & Figueroa, G. (2004). Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of *Salmonella enterica* and *Campylobacter jejuni*. *BMC microbiology*, 4, 1-7.
- [14] Yin, X., Zhang, X., Lin, Q., Feng, Y., Yu, W., & Zhang, Q. (2004). Metal-coordinating controlled oxidative degradation of chitosan and antioxidant activity of chitosan-metal complex. *Arkivoc*, 9, 66-78.
- [15] Buskes, M. J., & Blanco, M. J. (2020). Impact of cross-coupling reactions in drug discovery and development. *Molecules*, 25(15), 3493.
- [16] Reeves, E. K., Entz, E. D., & Neufeldt, S. R. (2021). Chemodivergence between Electrophiles in Cross-Coupling Reactions. *Chemistry—A European Journal*, 27(20), 6161-6177.
- [17] Hosseini-Sarvari, M., & Dehghani, A. (2023). Nickel/TiO<sub>2</sub>-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling of arylboronic acids with aryl halides in MeOH/H<sub>2</sub>O. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, 1-9.



- [18] Kadu, B. S. (2021). Suzuki–Miyaura cross coupling reaction: recent advancements in catalysis and organic synthesis. *Catalysis Science & Technology*, 11(4), 1186-1221.
- [19] Hekmati, M., Yousefi, M., Ziyadi, H., Ghasemi, E., Safari Mehr, P., Veisi, H., & Maleki, B. (2021). catalytic applications of coated nanopalladium particles coated on modified GO by Thymbraspicata extract in Suzuki coupling reactions. *Applied Chemistry*, 16(58), 233-244.
- [20] Matsuo, K., Kuriyama, M., Yamamoto, K., Demizu, Y., Nishida, K., & Onomura, O. (2021). Nickel-Catalyzed Hydrodeoxygenation of Aryl Sulfamates with Alcohols as Mild Reducing Agents. *Synthesis*, 53(23), 4449-4460.
- [21] Kaboudin, B., Salemi, H., Mostafalu, R., Kazemi, F., & Yokomatsu, T. (2016). Pd (II)- $\beta$ -cyclodextrin complex: Synthesis, characterization and efficient nanocatalyst for the selective Suzuki-Miyaura coupling reaction in water. *Journal of organometallic chemistry*, 818, 195-199.
- [22] Guo, D., Shi, W., & Zou, G. (2022). Suzuki coupling of activated aryltriazenes for practical synthesis of biaryls from anilines. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 364(14), 2438-2442.
- [23] Tsubouchi, A., Muramatsu, D., & Takeda, T. (2013). Copper (I)-Catalyzed Alkylation of Aryl-and Alkenylsilanes Activated by Intramolecular Coordination of an Alkoxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(48), 12719-12722.
- [24] Sabounchei, S. J., Hashemi, A., Sedghi, A., Bayat, M., Bagherjeri, F. A., & Gable, R. W. (2017). Pd (II) and Pt (II) complexes of  $\alpha$ -keto stabilized sulfur ylide: Synthesis, structural, theoretical and catalytic activity studies. *Journal of Molecular Structure*, 1135, 174-185.
- [25] Ebrahimian, M. R., Tavakolian, M., & Hosseini-Sarvari, M. (2023). From Expired Metformin Drug to Nanoporous N-doped-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Durable Sunlight-Responsive Photocatalyst for Oxidation of Furfural to Maleic acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 109347.
- [26] Maeda, K., Matsubara, R., & Hayashi, M. (2021). Synthesis of substituted anilines from cyclohexanones using Pd/C–ethylene system and its application to indole Synthesis. *Organic Letters*, 23(5), 1530-1534.
- [27] Mekahlia, S., & Bouzid, B. (2009). Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond-activity correlation study. *Physics Procedia*, 2(3), 1045-1053.
- [28] Zahedi, S., Ghomi, J. S., & Shahbazi-Alavi, H. (2018). Preparation of chitosan nanoparticles from shrimp shells and investigation of its catalytic effect in diastereoselective synthesis of dihydropyrroles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 40, 260-264.
- [29] Da Silva, K. P. (2004). Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 237(1-3), 15-21.
- [30] Usman, M. S., Zowalaty, M. E. E., Shamel, K., Zainuddin, N., Salama, M., & Ibrahim, N. A. (2013). Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, 4467-4479.

- [31] Wu, S. H., & Chen, D. H. (2004). Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of colloid and interface science*, 273(1), 165-169.
- [32] Affrose, A., Suresh, P., Azath, I. A., & Pitchumani, K. (2015). Palladium nanoparticles embedded on thiourea-modified chitosan: A green and sustainable heterogeneous catalyst for the Suzuki reaction in water. *RSC Advances*, 5(35), 27533-27539.
- [33] Makhubela, B. C., Jardine, A., & Smith, G. S. (2011). Pd nanosized particles supported on chitosan and 6-deoxy-6-amino chitosan as recyclable catalysts for Suzuki–Miyaura and Heck cross-coupling reactions. *Applied Catalysis A: General*, 393(1-2), 231-241.
- [34] Hajipour, A. R., & Abolfathi, P. (2017). Novel triazole-modified chitosan@ nickel nanoparticles: efficient and recoverable catalysts for Suzuki reaction. *New Journal of Chemistry*, 41(6), 2386-2391.
- [35] Veisi, H., Ghadermazi, M., & Naderi, A. (2016). Biguanidine-functionalized chitosan to immobilize palladium nanoparticles as a novel, efficient and recyclable heterogeneous nanocatalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 30(5), 341-345.
- [36] Veisi, H., Ozturk, T., Karmakar, B., Tamoradi, T., & Hemmati, S. (2020). In situ decorated Pd NPs on chitosan-encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> as magnetic catalyst in Suzuki-Miyaura coupling and 4-nitrophenol reduction. *Carbohydrate polymers*, 235, 115966.
- [37] Çalışkan, M., & Baran, T. (2021). Decorated palladium nanoparticles on chitosan/ $\delta$ -FeOOH microspheres: A highly active and recyclable catalyst for Suzuki coupling reaction and cyanation of aryl halides. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 120-133.
- [38] Veisi, H., Najafi, S., & Hemmati, S. (2018). Pd (II)/Pd (0) anchored to magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) modified with biguanidine-chitosan polymer as a novel nanocatalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions. *International journal of biological macromolecules*, 113, 186-194.
- [39] Wang, G., Lv, K., Chen, T., Chen, Z., & Hu, J. (2021). Immobilizing of palladium on melamine functionalized magnetic chitosan beads: A versatile catalyst for p-nitrophenol reduction and Suzuki reaction in aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules*, 184, 358-368.
- [40] Yi, S. S., Lee, D. H., Sin, E., & Lee, Y. S. (2007). Chitosan-supported palladium (0) catalyst for microwave-prompted Suzuki cross-coupling reaction in water. *Tetrahedron Letters*, 48(38), 6771-6775.
- [41] Naghipour, A., & Fakhri, A. (2016). Heterogeneous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Xchitosan-Schiff base Pd nanocatalyst: Fabrication, characterization and application as highly efficient and magnetically-recoverable catalyst for Suzuki–Miyaura and Heck–Mizoroki C–C coupling reactions. *Catalysis Communications*, 73, 39-45.
- [42] Baran, T., & Menteş, A. (2017). Construction of new biopolymer (chitosan)-based pincer-type Pd (II) complex and its catalytic application in Suzuki cross coupling reactions. *Journal of Molecular Structure*, 1134, 591-598.

[43] Baran, N. Y., Baran, T., & Menteş, A. (2018). Production of novel palladium nanocatalyst stabilized with sustainable chitosan/cellulose composite and its catalytic performance in Suzuki-Miyaura coupling reactions. *Carbohydrate polymers*, 181, 596-604.

[44] Baran, T., Yılmaz Baran, N., & Menteş, A. (2018). Sustainable chitosan/starch composite material for stabilization of palladium nanoparticles: Synthesis, characterization and investigation of catalytic behaviour of Pd@ chitosan/starch nanocomposite in Suzuki–Miyaura reaction. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(2), e4075.



